

**DEGREE TO FILLING OF SUPPORT GRAIN BY WATER:
ACTIVE LAYER CATHODE OF FUEL CELL WITH NAFION, COMPUTER MODELING**

Yu.G. Chirkov¹, V.I. Rostokin²

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS
31/5 Leninskiy ave., Moscow, 119991, Russia
Tel.: 8 (495) 955-40-31, fax: 8 (495) 952-08-46, e-mail: olga.nedelina@gmail.com

²National Research Nuclear University (MEPhY)
31 Kashirskoe sh., Moscow, 115409, Russia
e-mail: viktor..rostockin@yandex.ru

This paper presents a computer simulation study of the active layer cathode of a fuel cell with polymer electrolyte (PEMFC). We simulate both (1) the flooding pores in support grains (that is, agglomerates of carbon particles with supported platinum) and (2) the draining pores in support grains (process of evaporation and diffusion of vapor). Our calculations demonstrate that there is one possibility yet for degradation PEMFC, if with time, gradually pores in support grains will be filled with water. Then (as study demonstrates) filling support grains with water leads to a sharp decrease of overall current.

Keywords: cathode of fuel cell with polymer electrolyte (PEMFC), active layer, computer simulation, process flooding and draining in support grains, degradation PEMFC

**О СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ЗЕРЕН ПОДЛОЖКИ ВОДОЙ:
АКТИВНЫЙ СЛОЙ КАТОДА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С НАФИОНОМ,
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Ю. Г. Чирков¹, В. И. Ростокин²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
Тел.: +7(495) 955-40-31, факс: 8 (495) 952-08-46, e-mail: olga.nedelina@gmail.com

²Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ)
115409 Москва, Каширское шоссе, д. 31,
e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

В статье методами компьютерного моделирования исследована зависимость степени заполнения водой зерен подложки в топливном элементе с полимерным электролитом (PEMFC). Изучены два процесса: 1. Затопление водой, выделяющейся в зернах подложки при генерации тока (восстановление кислорода до воды), 2. Удаление воды из зерен подложки благодаря испарению и диффузии паров воды. Показано, что еще одним элементом деградации (сокращение срока службы) характеристик PEMFC может быть постепенное затопление зерен подложки водой, приводящее к значительному уменьшению величины габаритного тока PEMFC.

Ключевые слова: катод топливного элемента с полимерным электролитом, активный слой, компьютерное моделирование, процесс затопления и осушения зерен подложки, деградация PEMFC

Вступление

В активном слое катода топливного элемента с полимерным электролитом (нафионом) генерация электрического тока (электрохимический процесс восстановления кислорода до воды) совершается в зернах подложки (агломераты углеродных частиц с находящейся на них платиной). Величина генерируемого габаритного тока в активном слое катода существенным образом зависит от того, насколько газовые поры в

зерне подложки оказываются заполненными водой [1-3]. Цель данной работы – провести расчет степени заполнения зерен подложки водой.

Мыслимы два обстоятельства, влияющие на баланс воды в зерне подложки. Во-первых, выделение воды в результате генерации тока (вода – продукт электрохимического процесса, она стремится затопить газовые поры в зерне подложки). Этот процесс управляется главным образом величиной потенциала катода. Во-вторых, вода может уходить из зерна подложки в виде водяных паров. Последний диффузионный процесс в основном зависит от степени разогрева катода (от разности температур в активном слое катода и вне топливного элемента).

Процесс наполнения зерна подложки водой

Модель структуры зерен подложки и расчет их характеристик подробно обсуждались в [4]. Будем считать, что объемная концентрация (доля) углеродной подложки в зерне подложки $g_c = 0.279$, объемная концентрация (доля) нафiona, входящего в состав нафionного кластера в зернах подложки $g_{ii} = 0.420$, пористость, приходящаяся на пустоты в зерне подложки $g_{gg} = 0.301$, полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$, активная (для электрохимического процесса) поверхность углеродного кластера внутри зерна подложки $S_{in} = 5.20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$.

Как показано в [1, 2], при условии, что доля зерен подложки в активном слое $g = 0.5$, доля зерен-пустот в активном слое $g_{gas} = 0.5$, а доля зерен нафiona в активном слое $g_i = 0$, можно полагать, что диффузионный процесс, сопровождающийся поглощением кислорода в зерне подложки описывается одномерным уравнением, которое в безразмерных координатах имеет вид:

$$dc^{**}/dy^{*2} = \alpha c^{**}, \quad (1)$$

В нем $c^{**} = c^*/c_0$ - приведенная концентрация кислорода в порах зерна подложки (c^* - текущая концентрация кислорода в нафione, c_0 - растворимость кислорода в нафione), $y^* = y/L$ - приведенная координата (L - размер ребра кубического зерна подложки), отсчитываемая от фронтальной поверхности зерна (здесь $y = 0$), а входящий в уравнение (1) безразмерный параметр

$$\alpha = i_0 e^\eta S_{in}/nFDc_0L, \quad (2)$$

в нем i_0 - ток обмена, η - приведенное перенапряжение в том сечении активного слоя, где находится данное зерно подложки, $n = 4$ - число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода, F - число Фарадея, D - коэффициент диффузии кислорода в зерне подложки.

Граничные условия для уравнения (1):

$$y = 0 \quad c^* = c \quad (3)$$

$$y^* = 1 \quad dc^{**}/dy^* = 0, \quad (4)$$

где c в граничном условии (3) - концентрация кислорода на входе в зерно подложки (при $y = 0$) в том сечении активного слоя катода, где находится данное зерно подложки.

Тогда решение уравнения (1) имеет вид:

$$c^{**} = (c/c_0) [\cosh[\alpha^{1/2}(1 - y^*)]/\cosh(\alpha^{1/2})]. \quad (5)$$

И генерируемый в зерне подложки ток i (при $y = 0$)

$$i = -i^* dc^{**}/dy^* \quad (6)$$

где $i^* = nFDc_0L$ [A] - характерный ток. С учетом решения (5) и формулы (6) имеем окончательно выражение для генерируемого в зерне подложки тока:

$$i = [nFDc_0Li_0S_{in}]^{1/2} (c/c_0) e^{\eta/2} \tanh[(i_0 S_{in}/nFDc_0L)^{1/2} e^{\eta/2}]. \quad (7)$$

В дальнейших расчетах, рассматривая отдельное изолированное зерно подложки, всюду будем полагать, что $c/c_0 = 1$.

Рассмотрим процесс постепенного затопления пор зерна подложки водой. Вначале его газовые поры полностью свободны от влаги. Отметим еще такой факт: специальные исследования выбранной нами архитектуры зерен подложки показали, что максимальная степень заполнения пор зерен подложки водой не 0.301, как это следовало ожидать, а 0.235.

В формуле (7) D - эффективный коэффициент диффузии молекул кислорода в зерне подложки. Диффузия кислорода может идти как по порам, свободным от воды, так и по заполненным водой. Поэтому величина D зависит от степени заполнения зерна подложки водой g_w . Расчеты показали, что зависимость D от g_w имеет вид, представленный на рис.1. Эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии в

свободном от воды зерне подложки $1.5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, в полностью затопленном зерне подложки при $g_w = 0.235$ эффективный коэффициент диффузии $D = 4.1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

С учетом данных рис.1 согласно формуле (7) можно рассчитать, как изменяется по мере заполнения зерна подложки водой генерируемый в зерне подложки ток. Эти данные, рассчитанные для набора потенциалов катода от 0.8 до 0.4 В, представлены на рис.2. Генерируемые в зернах подложки токи малы, $\sim 10^{-10}$ А. По мере снижения потенциала разброс между начальным (при $g_w = 0$) значением величины тока i и конечным (при $g_w = 0.235$) растет.

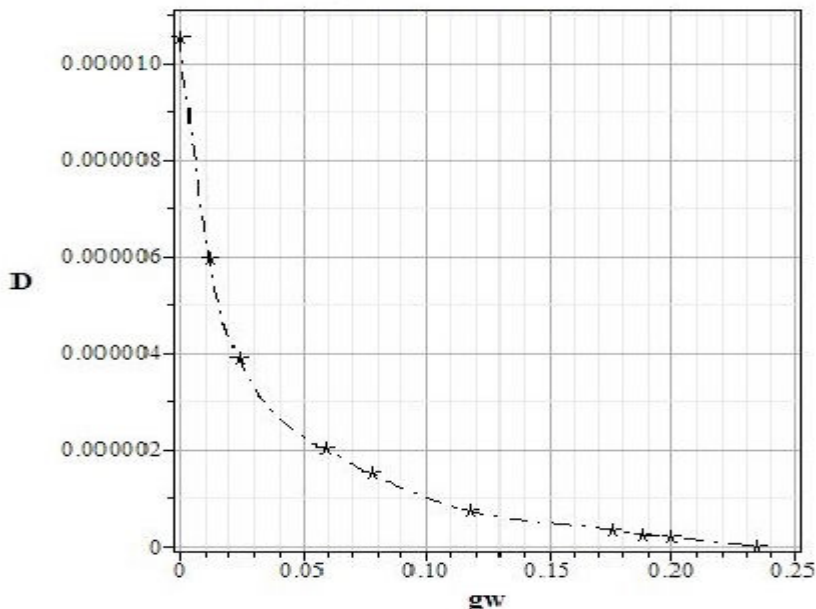


Рис.1. Зависимость величины эффективного коэффициента диффузии кислорода в зерне подложки D от степени заполнения пор зерна подложки водой g_w .

Fig.1. Dependence of effective diffusion oxygen coefficient D cm²/c on degree flooding pores in support grains g_w

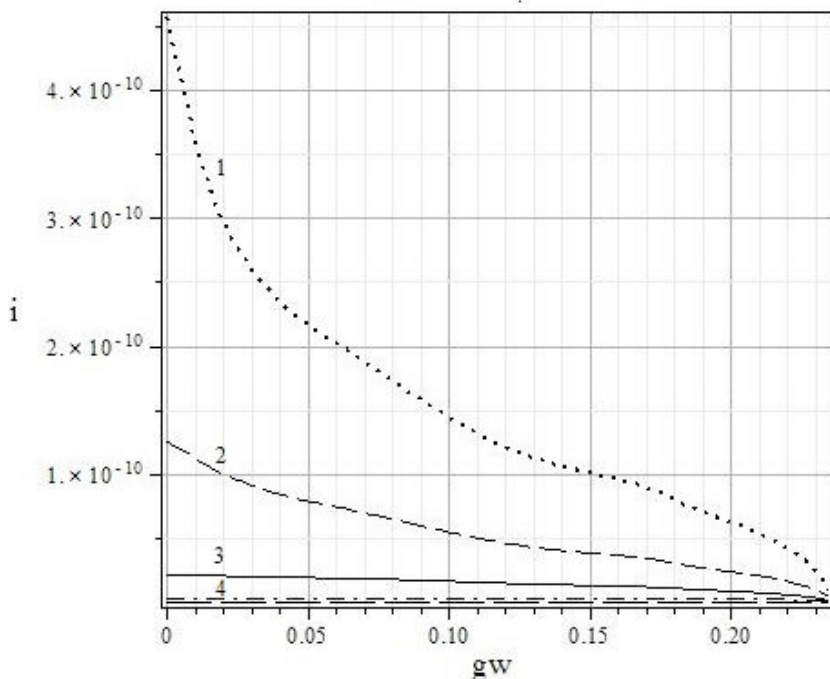


Рис.2. Зависимость генерируемого в зерне подложки тока i от степени заполнения пор зерна подложки водой g_w для пяти значений потенциала катода E , В: 1 – 0.4, 2 – 0.5, 3 – 0.6, 4 – 0.7, 5 – 0.8.

Fig.2. Dependence of current i in support grain on degree flooding pores in support grains g_w for 5 meanings of cathode potential E , V: 1 – 0.4, 2 – 0.5, 3 – 0.6, 4 – 0.7, 5 – 0.8.

Можно поставить вопрос и о том, а как при генерации тока во времени протекает процесс заполнения пор зерен подложки водой. На рис.3. для ряда значений потенциала катода (кислородный электрод, при температуре 80⁰С и давлении 101 кПа) топливного элемента с нафиемом и платиной указан рост g_w со временем. Естественно, чем ниже потенциал катода, тем заполнение зерен подложки водой протекает быстрее.

Методика расчетов кривых на рис.3 такова. За время Δt выделяется $i \Delta t \cdot 2 \times 18 / 4F = 9i \Delta t / F$ граммов воды или см³ воды, что эквивалентно заполнению доли объема зерна подложки $-\Delta g_w = 9i \Delta t / FL^3$. Так как входящий в уравнение (7) параметр D зависит от g_w (рис.1), то есть $D = f(g_w)$, то получаем уравнение

$$d g_w / d t = 9i (D = f(g_w)) / FL^3. \quad (8)$$

С начальным условием (зерно полностью свободно от воды)

$$\text{при } t = 0 \quad g_w = 0. \quad (9)$$

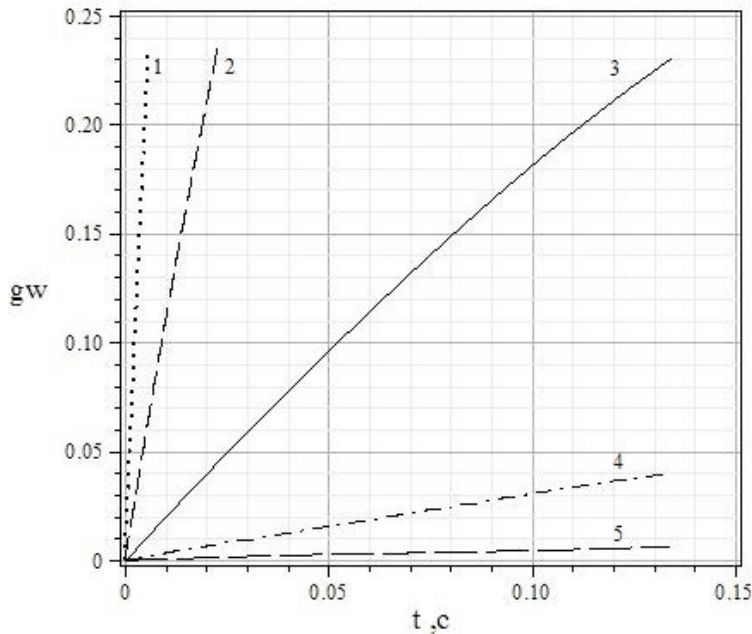


Рис.3. Зависимость степени заполнения пор зерна подложки водой g_w от времени t для пяти значений потенциала катода E , В: 1 – 0.4, 2 – 0.5, 3 – 0.6, 4 – 0.7, 5 – 0.8.

Fig.3. Dependence of degree flooding pores in support grains g_w on time t . Potential of cathode E , V: 1 – 0.4, 2 – 0.5, 3 – 0.6, 4 – 0.7, 5 – 0.8.

Процесс удаления воды из зерна подложки

Рассмотрим теперь диффузионный процесс выделения паров воды из зерна подложки. Изучаемая система крайне сложна для анализа, поэтому необходимо сделать ряд упрощающих предположений. В результате генерирования тока в катоде (процесс восстановления кислорода до воды идет в зернах подложки) происходит разогревание катода. Температура углеродного кластера в зернах подложки T_s оказывается выше температуры T , при которой функционирует топливный элемент. С учетом высокой теплопроводности воды и низкой теплопроводности газа (непрерывно поступающего в зерно подложки кислорода) можно с достаточной степенью точности предположить, что вода в зернах подложки имеет некую температуру T_s , а температура в газовых порах равна T . Поэтому есть возможность для испарения воды с поверхности жидкости, граничащей с газовой фазой, что и может привести к последующему уносу паров воды из газовых пор диффузионным путем.

Диффузионный унос паров воды из пор зерна подложки будем считать одномерным (от открытой для поступления кислорода и выхода паров воды грани кубического зерна подложки до противоположной ей грани). Этот процесс описывает уравнение, которое имеет следующий вид:

$$D_s \frac{dc^2}{dy^2} + (2SD_s/\delta)(c_{ss} - c) = 0, \quad (10)$$

где D_s – эффективный коэффициент диффузии паров воды в свободных от воды порах зерна подложки, c [моль/см³] – средняя концентрация паров воды в порах зерна подложки, свободных от воды, c_{ss} – концентрация насыщенных паров воды у поверхности раздела жидкость/газ (величину c_{ss} определяет температура зерна подложки T_s), $0 \leq y \leq L$ – координата от фронтальной ($y = 0$) до тыльной ($y = L$) поверхности зерна подложки.

Остается пояснить смысл фигурирующих в уравнении (10) параметров S и β . Остающаяся после заполнения зерна подложки углеродным материалом и нафионом часть его объема представляет собой набор мелких пор. Будем полагать, что поры эти имеют вид капилляров и частично заполнены водой, равномерно «размазанной» по всей поверхности этих пор. Так вот в уравнении (10) S – это удельная поверхность контакта заполненного водой пространства с газовой фазой, δ – средний диаметр газовых пор за вычетом водных прослоек. Эту величину можно определить с помощью формулы (11):

$$\delta = (0.235 - g_w)^{1/3} / g_w^{1/3}. \quad (11)$$

В безразмерных координатах уравнение (10) приобретает вид:

$$dc^2/dy_s^2 + \beta(c_{ss} - c) = 0, \quad (12)$$

где $y_s = y/L$ – приведенная координата, отсчитываемая от фронтальной поверхности зерна, а входящий в уравнение (12) безразмерный параметр

$$\beta = 2L^2S/\delta. \quad (13)$$

Граничные условия для уравнения (12):

$$y = 0 \quad c = c_s \quad (14)$$

$$y_s = 1 (y = L) \quad dc/dy_s = 0, \quad (15)$$

где c_s в граничном условии (14) – концентрация насыщенных паров воды на фронтальной поверхности зерна подложки при температуре T .

Решение уравнения (12) имеет вид:

$$c = c_{ss} + (c_s - c_{ss})[\exp\{\beta^{1/2}(y - 2)\} + \exp\{-\beta^{1/2}y\}]/[1 + \exp\{-2\beta^{1/2}\}]. \quad (16)$$

и генерируемая в зерне подложки плотность тока (поток паров воды j_s при $y = 0$)

$$j_s = - (2FD_s/L) dc/dy_s \quad (17)$$

С учетом решения (16) и формулы (17) имеем окончательно для генерируемого в зерне подложки тока j [A] выражение:

$$j = j_s L^2 = (2FD_sL)(c_{ss} - c_s)(2L^2S/\delta)^{1/2} \tanh[(L^2S/\delta)^{1/2}] \quad (18)$$

Другая форма записи формулы (18)

$$j = (2 \times 10^{-3} \times FD_s L / R) [(P_{ss}/T_s) - (P_s/T)] (\beta)^{1/2} \tanh[\beta^{1/2}], \quad (19)$$

где $T_s > T$ (происходит разогрев активного слоя), а P_{ss} и P_s – давления насыщенных паров воды, соответствующих этим температурам. При проведении расчетов давления следует выражать в кПа.

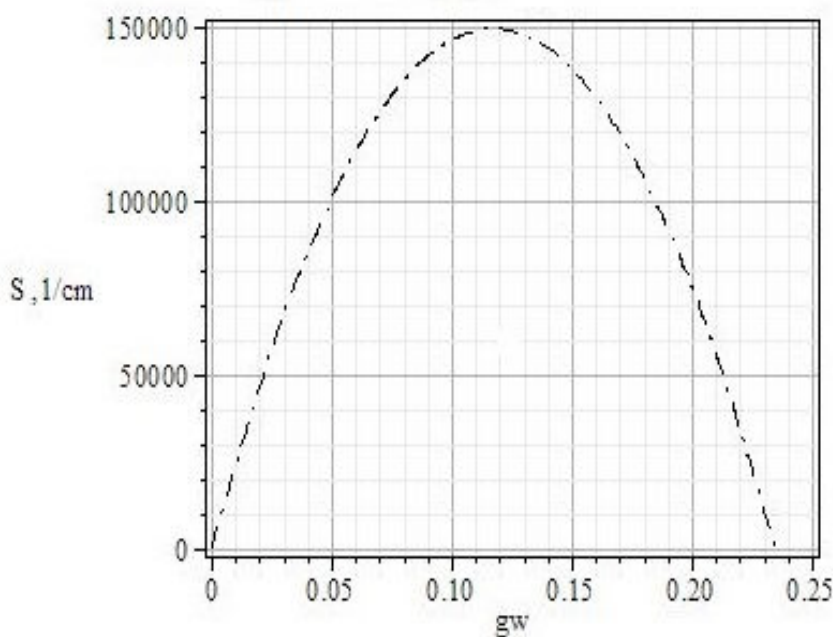


Рис.4. Зависимость удельной поверхности S [см^{-1}], с которой происходит испарение воды, от концентрации воды в порах зерна подложки g_w

Fig.4. Dependence of surface evaporation in support grains S [см^{-1}] on g_w .

Следующий этап расчетов – определение входящих в уравнение (19) параметров. Необходимо иметь зависимости от концентрации воды в газовых порах зерна подложки g_w (вода равномерно «размазана» по вначале свободной от влаги поверхности газовых пор в зерне подложки, при расчетах пространство пор было разбито на мелкие кубики с ребрами 2 нм) двух параметров.

Первый параметр - удельная поверхность S [см^{-1}], с которой происходит испарение воды в зерне подложки (рис.4). Эта поверхность очевидно нулевая при $g_w = 0$ (когда поры зерна подложки полностью свободны от воды) и при $g_w = 0,235$ (когда поры зерна подложки полностью заполнены водой). Второй параметр δ – среднее расстояние в газовых порах между точками поверхности раздела вода/пар + кислород. Эту величину можно определить с помощью формулы (20):

$$\delta = (0.235 - g_w)^{1/3} / g_w^{1/3}. \quad (20)$$

С учетом формул (13) и (20) зависимость параметра β от g_w принимает вид, представленный на рис.5.

Еще один фигурирующий в (19) параметр D_s - эффективный коэффициент диффузии паров воды в зерне подложки. Он рассчитывается по формуле

$$D_s = D_{kn} \times D_{ss}, \quad (21)$$

в которой D_{kn} – коэффициент кнудсеновской диффузии пара в частично свободных от воды порах зерна

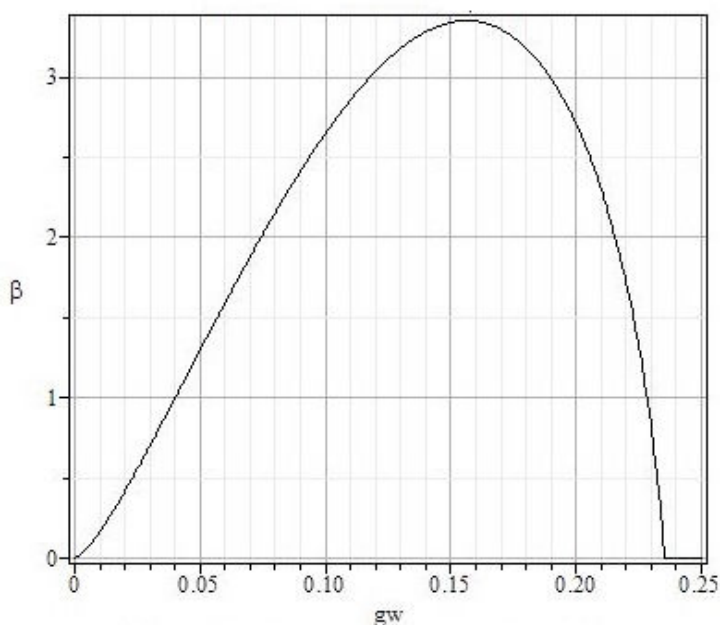


Рис.5. Зависимость величины параметра β от концентрации воды в порах зерна подложки g_w

Fig.5. Dependence of parameter β in support grains on g_w .

подложки, а D_{ss} – приведенный (учет особенностей структуры перколяционного кластера из частично свободных от воды пор) эффективный коэффициент диффузии паров воды. При расчетах предполагалось, что в среднем радиус газовых пор в зерне подложки $\rho = 6 \text{ нм} = 6 \times 10^{-7} \text{ см}$. Можно показать, что окончательно для диффузии паров воды имеем выражение

$$D_{kn} = 1.7 \times 10^{-3} \times (0.235 - g_w). \quad (22)$$

Зависимость D_s от g_w представлена на рис.6.

Результат расчета количества удаленной из зерна подложки воды в виде водяных паров (выражение (19), величина тока, выражена в А) в зависимости от степени заполнения зерна подложки водой g_w представлена на рис.7 для трех значений температур активного слоя катода: $T_{ss} = 356, 359$ и 362 К (считалось, что топливный элемент с нафием работает при $T = 353 \text{ К}$).

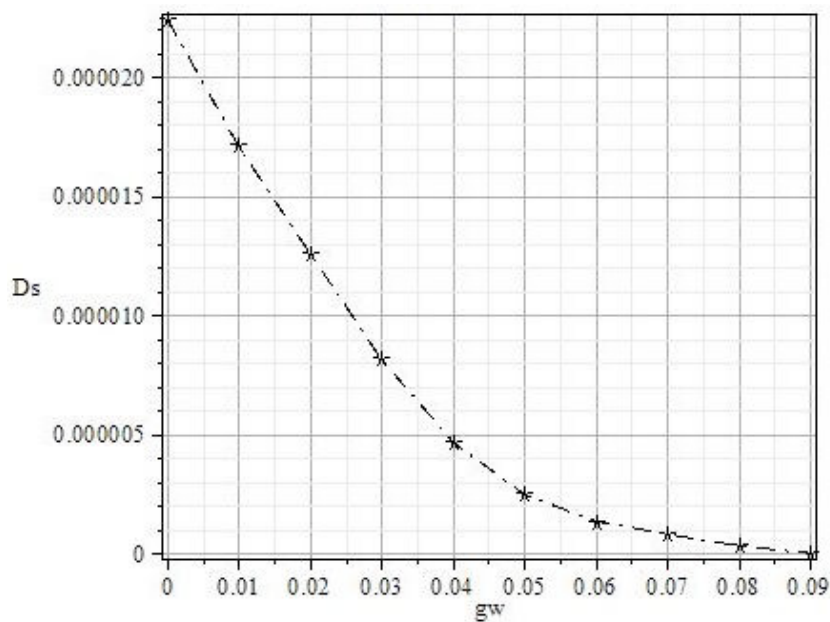


Рис.6. Зависимость эффективного коэффициента диффузии паров воды в зерне подложки D_s от концентрации воды в порах зерна подложки g_w

Fig.6. Dependence effective coefficient vapor of water in support grains D_s on g_w .

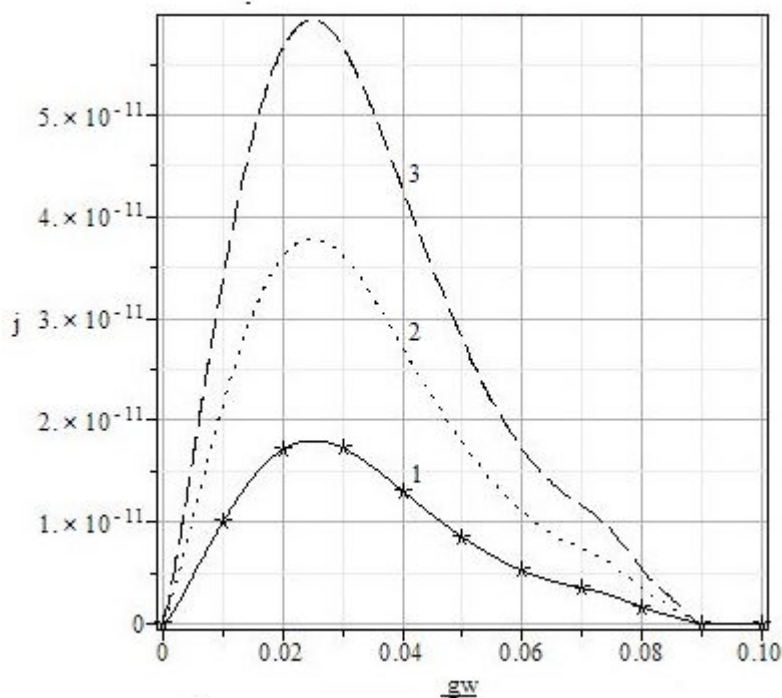


Рис.7. Зависимость величины потока паров воды (поток выражен в А) от степени заполнения зерна подложки водой g_w . $T = 353$ К, T_{ss} , К: 1 - 356, 2 - 359, 3 - 362.

Fig.7. Dependence of flow vapor water (in A) on g_w . $T = 353$ К, T_{ss} , К: 1 - 356, 2 - 359, 3 - 362.

Чтобы теперь при том же наборе температур рассчитать зависимость от времени количества удаляемой (испарение и диффузия) из зерна подложки воды, необходимо сделать следующее. Учесть, что за время Δt выделяется $j \Delta t \frac{2}{18} \frac{1}{4F} = 9j \Delta t / F$ граммов воды или см^3 воды, что эквивалентно заполнению доли объема зерна подложки $-\Delta g_w = 9j \Delta t / FL^3$. Входящий в соотношение (18) параметр $D_s = f(g_w)$, поэтому получаем уравнение

$$d g_w / d t = 9j D_s / FL^3. \quad (23)$$

С начальным условием

$$\text{при } t = 0 \text{ } g_w = 0 \text{ (зерно полностью свободно от воды)}. \quad (24)$$

Результаты расчетов представлены на рис.8. С ростом температуры T_{ss} количество удаляемой из зерна подложки воды растет, выходя на предельное значение.

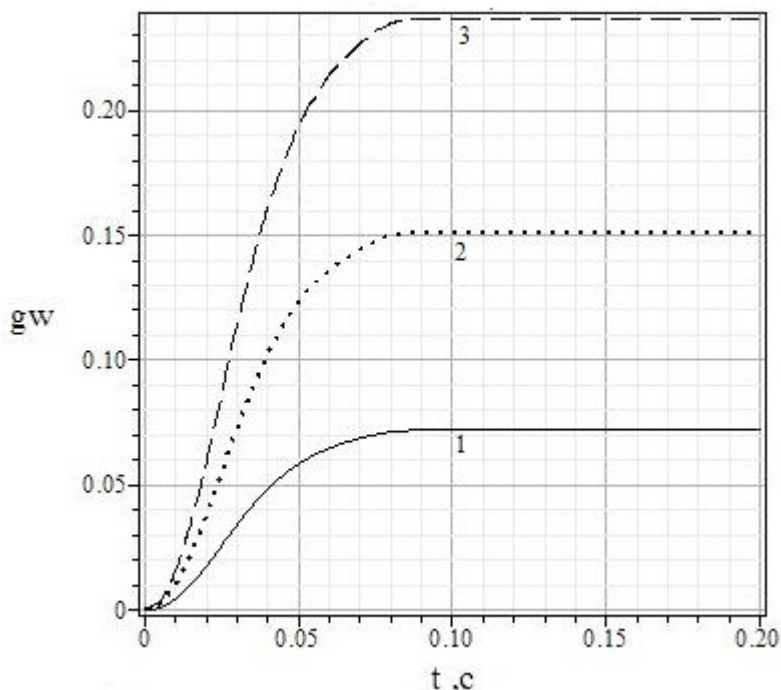


Рис.8. Зависимость удаляемой из пор зерна подложки влаги g_w от времени t . $T = 353 \text{ K}$, T_{ss} , К: 1 - 356, 2 – 359, 3 – 362.

Fig.8. Dependence amount of extract water in support grains g_w on time t . $T = 353 \text{ K}$, T_{ss} , К: 1 - 356, 2 – 359, 3 – 362.

Определение степени заполнения водой зерна подложки

На рис.9 проведено сопоставление всех полученных ранее результатов. На рис.3 было показано, как со временем благодаря генерации тока в зерне подложки в нем растет количество воды. На рис.8 видно, как при определенном перепаде температур (процесс разогрева активного слоя катода с температурой, превосходящей рабочую температуру топливного элемента) количество воды в зерне подложки может быть уменьшено. Объединим теперь эти два прежде независимых противоположных процессов.

На рис.9 представлена композиция из данных рис.3 и рис.8. Рассчитанные для набора потенциалов катода E (0.5, 0.6 и 0.7 В) по соотношениям (7)-(9) зависимости от времени количества выделяемой в зерне подложки воды представлены на рис.9 практически линейными кривыми 1-3. На этом же рис.9 показана серия кривых 4-6, рассчитанных для трех перепадов температур в активном слое катода, T_s : 356, 359 и 362 К (при этом температура функционирования топливного элемента с нафтоном – $T = 353 \text{ K}$). Расчеты велись по формулам (19), (23) и (24).

На рис.9 проведено сопоставление всех полученных ранее результатов. На рис.3 было показано, как со временем благодаря генерации тока в зерне подложки в нем растет количество воды. На рис.8 видно, как при определенном перепаде температур (процесс разогрева активного слоя катода с температурой, превосходящей рабочую температуру топливного элемента) количество воды в зерне подложки может быть уменьшено. Объединим теперь эти два прежде независимых противоположных процессов.

На рис.9 представлена композиция из данных рис.3 и рис.8. Рассчитанные для набора потенциалов катода E (0.5, 0.6 и 0.7 В) по соотношениям (7)-(9) зависимости от времени количества выделяемой в зерне подложки воды представлены на рис.9 практически линейными кривыми 1-3. На этом же рис.9 показана серия кривых 4-6, рассчитанных для трех перепадов температур в активном слое катода, T_s : 356, 359 и 362 К

(при этом температура функционирования топливного элемента с нафтоном – $T = 353$ К). Расчеты велись по формулам (19), (23) и (24).

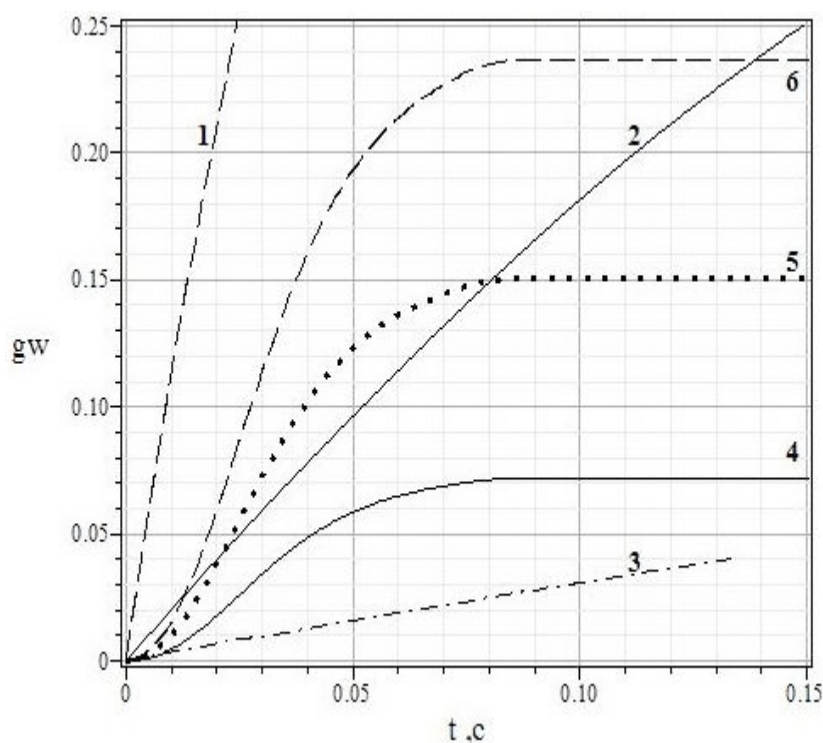


Рис.9. Сопоставление количества воды g_w , образующейся в зерне подложки в результате электрохимического процесса, с тем ее количеством g_w , которое уносит из зерна подложки поток паров воды в различные моменты времени t . Кривые 1-3: значения потенциала катода E_0 , В: 1 – 0.5, 2 – 0.6, 3 – 0.7. Кривые 4-6: Температуры, К: $T = 353$ К, T_{ss} , К: 1 – 356, 2 – 359, 3 – 362.

Fig.9. Dependence (curves 1 -3) of degree flooding pores in support grains g_w on time t . Potential E_0 , V: 1 – 0.5, 2 – 0.6, 3 – 0.7. Dependence (curves 4-6) amount of extract water in support grains g_w on time t . $T = 353$ К, T_{ss} , К: 1 – 356, 2 – 359, 3 – 362.

Полный расчет одновременного учета результатов действия процессов заполнения зерна подложки водой и его осушения благодаря испарению влаги и диффузии паров воды, как будет показано дальше, затруднителен. Пока же предположим, что удастся держать постоянной при любых значениях потенциалов катода величину разности температур $T_s - T$. Тогда представляется возможность сопоставить потенциальные возможности этих двух полярных процессов влагообмена в зерне подложки.

Рассмотрим внимательно данные рис.9. Сразу бросается в глаза очевидное: потоки образующейся в зерне подложки воды (кривые 1-3) при малых потенциалах катода, примерно при $E < 0.5$ В, очень значительны, они превышают возможности осушения (кривые 4-6). Точки кривой затопления (кривая 1, потенциал катода $E = 0.5$ В) лежат много выше точек кривых осушения зерна подложки (кривые 4-6). Поэтому в этой области потенциалов катода зерна подложки при фиксированной разности температур $T_s - T$ будут нацело заполнены водой.

Не так обстоит дело на другом полюсе - при высоких значениях потенциала катода, можно условно считать, что эта область начинается примерно при $E > 0.7$ В. Теперь кривая заполнения зерна подложки водой 3 пересекается со всеми кривыми осушения (кривые 4-6), так как в момент времени $t = 0$ кривые осушения имеют нулевую производную и потому что из двух точек пересечения кривых (допустим, 2 и 5) устойчивое содержание воды в зерне подложки дает нижняя точка пересечения кривых. В результате, степень заполнения зерна подложки водой g_w незначительно отличается от нуля, и затопления зерна подложки тем меньше, чем больше разность температур $T_s - T$. При этом вода в зерне подложки присутствует в малых количествах. Влагосодержание зерна подложки постепенно растет по мере уменьшения потенциала катода.

Теперь рассмотрим промежуточный потенциал катода $E = 0.6$ В, который, грубо говоря, отделяет область полного затопления зерен подложки водой от области, где зерна подложки практически свободны от влаги. Кривая затопления 2 пересекает кривые осушения 5 и 6 сразу в двух точках. Однако, как это отмечалось выше, более высокие точки пересечения кривой 2 с кривыми 5 и 6 следует не принимать во внимание: здесь, очевидно, реализуется неустойчивые состояния. Устойчивыми, очевидно, являются нижние точки пересечения кривой 2 с кривыми 5 и 6. Эти точки пересечения и определяют равновесное заполнение зерен подложки водой. При этом, естественно, чем выше разность $T_s - T$, тем ниже влагосодержание в зерне подложки.

Таким образом, общая картина возможных равновесных степеней заполнения зерен подложки водой такова. Зафиксируем на рис.9 любую из кривых испарения (кривые 4-6) и будем варьировать величину потенциала катода E . С уменьшением потенциала катода E влагозаполненность (ее величину определяет точка пересечения кривой испарения с соответствующей кривой затопления) зерен подложки неуклонно нарастает. При этом в определенный момент достигается некоторое критическое значение потенциала катода E^* , при котором возможности осушения зерен подложки за счет испарения воды исчерпываются. И тогда начинается область потенциалов катода, при которых зерна подложки оказываются уже целиком заполненными водой.

К сожалению, пока нет возможности точно рассчитать величину этого критического значения потенциала E^* ввиду следующего достаточно понятного обстоятельства. Дело в том, что величина потенциала катода E определяет не только наклон кривых затопления зерна подложки водой (кривые 1-3 на рис.9), но также опосредственно и величину разогрева активного слоя, разность температур $T_s - T$, а следовательно и положение и характер соответствующей кривой испарения. Учет этого обстоятельства – дело дальнейших более сложных расчетов. Только после этого более полного анализа станет возможным выбирать конфигурации кривых испарения (кривые 4-6 на рис.9). Строить эти кривые не произвольно, как это было только что сделано в данной статье, а строго определенным образом. И цель дальнейшего – точно указывать, какая величина перепада температур $T_s - T$, какое значение температуры разогрева катода T_s отвечает паре предварительно выбранных для расчетов всех величин параметров: потенциала катода E и температуры, при которой работает топливный элемент, величины T .

Заключение

В данной статье проведено изучение влагообмена в отдельном зерне подложки (агломерата углеродных частиц с катализатором - платиной, который контактирует с агломератом микрочастиц нафтона [4]). Показано, что степень заполнения водой зерна подложки g_w зависит от скорости протекания двух противоположных процессов: заполнения пор зерна подложки водой, выделяющейся в зерне подложки в ходе электрохимического процесса восстановления кислорода до воды, и удаления воды из зерна подложки в виде водяных паров путем испарения и диффузии. На скорость протекания этих двух полярных процессов оказывают решающее влияние два главных параметра: величина потенциала катода E и степень разогрева катода (разность температур между активным слоем катода T_s и температурой топливного элемента T , при которой функционирует топливный элемент).

Проведенные в статье расчеты продемонстрировали, как с изменением величин двух параметров E и $T_s - T$ изменяется степень заполнения водой зерна подложки g_w . Были проанализированы главные тенденции изменения величины g_w . Однако пока нет возможности установить абсолютные значения для степени заполнения водой зерен подложки в активном слое катода топливного элемента с полимерным электролитом. Для этого необходимо рассмотреть не только процессы влагообмена в отдельных зернах подложки, но и все процессы, идущие как в активном слое катода, так и в других узлах топливного элемента с твердым полимерным электролитом.

Но уже сейчас можно сделать важный вывод. Дело тут вот в чем. Низкотемпературные топливные элементы с полимерным электролитом (PEMFC) имеют множество достоинств, позволяющих им в будущем стать, возможно, основным автономным источником экологически чистой электроэнергии. Главные трудности тут представляют две проблемы: стоимость и срок службы [5].

Множество факторов укорачивает срок службы PEMFC: растворение платины, укрупнение ее частиц, коррозия углеродной подложки в активном слое катода, истончение мембраны нафтона и т.д. Несомненно один из важных факторов, влияющих на функционирование и срок службы PEMFC, -

организация оптимального влагообмена в мембранно-электродном блоке (МЭБ). Эти вопросы подробно анализировались, к примеру, в обзорах [6-8]. К сожалению, детально разбирая процессы влагообмена в МЭБ в целом - в мембранах нафiona, в микропористых слоях, в газодиффузионных слоях, в камерах для подачи газов, - обычно мало внимания уделяется влагообмену в активном слое катода, где, собственно, и происходит главное: генерация тока и образование продукта электрохимической реакции - воды.

Проведенное в данной статье исследования процесса влагообмена в отдельных зернах подложки свидетельствуют о том, что процессы влагообмена в зернах подложки могут влиять также и на срок службы PEMFC. Если окажется, что выделение воды в зернах подложки хотя бы и ненамного превышает процесс удаления воды из зерен подложки (испарение и диффузионное удаление паров воды), то по истечении времени вода частично или полностью заполнит зерна подложки и величина габаритного тока в катоде существенно упадет [1-3].

Список обозначений параметров, характеризующие топливный элемент с нафionом и платиной, и их принятые при расчетах величины

Параметры активного слоя катода с полимерным электролитом:

$t = 80^{\circ}\text{C}$ - температура топливного элемента

$p^* = 101 \text{ кПа}$ – давление в газовой камере

$c_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ г-моль/см}^3$ – растворимость кислорода в нафione при $p^* = 101 \text{ кПа}$

$L = 100 \text{ нм} = 10^{-5} \text{ см}$ – размер ребер зерен подложки

Электрохимические параметры:

E – потенциал катода.

$E_{st} = 1.05 \text{ В}$ – стационарный потенциал катода

$E^* = 0.825 \text{ В}$ – потенциал точки излома на поляризационной кривой

$b_1 = 2.6 \times 10^{-2} \text{ В}$ – наклон тафелевской кривой в области высоких потенциалов

$b_2 = 5.2 \times 10^{-2} \text{ В}$ – наклон тафелевской кривой в области низких потенциалов

$n = 4$ – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода

$i_0 = 1.01 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$ – ток обмена при $t = 80^{\circ}\text{C}$

$F = 9.65 \times 10^4 \text{ Кл/моль}$ – число Фарадея

$g = 0.5$ - доля зерен подложки в активном слое

$g_i = 0$ – доля зерен нафiona в активном слое

$g_{gas} = 0.5$ – доля зерен-пустот в активном слое

Параметры зерен подложки:

$g_e = 0.279$ - объемная концентрация (доля) углеродных микрокубиков в зерне подложки

$g_{ii} = 0.420$ - объемная концентрация (доля) нафiona, входящего в состав нафionного кластера в зернах подложки

$g_{gg} = 0.301$ - пористость, приходящаяся на пустоты в зерне подложки

$S_0 = 9.72 \times 10^{10} \text{ см}^2$ - полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки

$S_{in} = 5.20 \times 10^{10} \text{ см}^2$ – активная (для электрохимического процесса) поверхность углеродного кластера внутри зерна подложки

$D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с} = 1.50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки (зерно свободно от воды)

$D = 4.1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ - эффективный коэффициент диффузии в полностью затопленном зерне подложки, при $g_w = 0.235$

$d = 10 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ см}$ – размер ребер углеродных частиц-кубиков в зернах подложки

$\delta^* = 2 \text{ нм} = 2 \times 10^{-7} \text{ см}$ - размер ребер частиц-кубиков в зернах подложки

$R = 8.314 \text{ Дж/моль К}$ - газовая постоянная

c_s - концентрация насыщенных паров воды на фронтальной поверхности зерна подложки

c_{ss} - концентрация насыщенных паров у границы раздела вода/кислород + пары воды

$\beta = 2L^2S/\delta$ – параметр в уравнении, описывающем процесс осушения зерна подложки

$S, \text{ см}^{-1}$ - удельная поверхность контакта заполненного водой пространства газовой (кислород + пары воды) фазой

δ – средний диаметр газовых пор за вычетом водных прослоек

$D_s = D_{kn}D_{ss}$ – эффективный коэффициент диффузии паров воды в свободных от воды порах зерна подложки

D_{ss} – приведенный (учет особенностей структуры пор) эффективный коэффициент диффузии паров воды
 D_{kn} – коэффициент кнудсеновской диффузии паров воды
 j, A - генерируемого в зерне подложки ток, образуемый потоком паров воды
 T_s – абсолютная температура боковых граней в зерне подложки
 T – температура, при которой функционирует топливный элемент

Литература

1. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: учет процесса диффузии кислорода в зернах подложки» // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 6, С.8-15.
2. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: о факторах, тормозящих полноценное протекание процесса генерации тока» // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 9, С.8-20.
3. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Процесс затопления водой активного слоя катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом» // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 14, С.8-20.
4. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Катод топливного элемента с твердым полимерным электролитом: конструирование оптимальной структуры активного слоя» // Электрохимия. 2014. Т. 50(9). С.968-982 [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50 (9). P.872-884]
5. Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y. S., Mukundan R., Garland N., Myers D., Wilson M., Garzon F., Wood D., Zelenay P., More K., Stroh K., Zawodzinski T., Boncella J., McGrath J. E., Inaba M., Miyatake K., Hori M., Ota K., Ogumi Z., Miyata S., Nishikata A., Siroma Z., Uchimoto Y., Yasuda K., Kimijima K., Iwashita N. // Chemical Reviews. 2007. V. 107. P. 3904.
6. Yousfi-Steiner N., Mocoteguy Ph., Candusso D., Hissel D., Hernandez A., Aslanides A. A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization// Journal of Power Sources. 2008. V. 183. P. 260.
7. Li H., Tang Y., Wang Z., Shi Z., Wu S., Song D., Zhang J., Fatih K., Zhang J., Wang X., Liu Z., Abouatallah R., Mazza A. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell // Journal of Power Sources. 2008. V. 178. P. 103.
8. Jiao K., Li X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells // Progress in Energy and Combustion Science. 2011. V. 37. P. 221.
7. Li H., Tang Y., Wang Z., Shi Z., Wu S., Song D., Zhang J., Fatih K., Zhang J., Wang X., Liu Z., Abouatallah R., Mazza A. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell // Journal of Power Sources. 2008. V. 178. P. 103.
6. Yousfi-Steiner N., Mocoteguy Ph., Candusso D., Hissel D., Hernandez A., Aslanides A. A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization// Journal of Power Sources. 2008. V. 183. P. 260.